

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 55054588
PUBLICATION DATE : 21-04-80

APPLICATION DATE : 13-10-78
APPLICATION NUMBER : 53125925

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : TAKASUGI MASASHI;

INT.CL. : C25D 3/56

TITLE : PRODUCTION OF HIGH CORROSION-RESISTANT ELECTROPLATED STEEL PLATE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the plated steel plate of superior white rusting resistance even without applying special post-treatment by electroplating a steel plate in the bath comprising adding ions such as of Cr, V, W, etc. as third components to a zinc-nickel alloy plating bath.

CONSTITUTION: With a steel plate as a cathode, it is electroplated in the acidic plating solution comprising adding one or more kinds of Cr(III) (e.g.: chromium sulfate), Cr(VI) (e.g.: chromate), V(II) (e.g.: VSO₄), V(III) (e.g.: vanadic sulfate), V(IV) (e.g.: vanadyl chloride), V(V) (e.g.: vanadate), W(VI) (e.g.: ammonium tungstate) as third components to a zinc-nickel plating bath (molar ratio of Zn:Ni is 1:0.1~2, preferably 1:0.5~1.0), whereby the high corrosion-resistant electroplated steel plate is obtained. The addition amounts of the third components are 0.001~0.5mol, preferably 0.05~0.2mol, of Cr, 0.001~ 0.5mol, preferably 0.01~ 0.5mol, of V and 0.0001~0.5mol of W, based on 1mol of the sum of Zn and Ni.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—54588

⑤ Int. Cl.³
C 25 D 3/56

識別記号

庁内整理番号
7602—4K

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 高耐食性電気メッキ鋼板の製造方法

① 特 願 昭53—125925
② 出 願 昭53(1978)10月13日
③ 発 明 者 朝野秀次郎
東京都渋谷区代々木5丁目30番地
④ 発 明 者 岡寝二
東京都世田谷区深沢5丁目24番3号

⑤ 発 明 者 斉藤勝士
横浜市金沢区釜利谷町3697番地の8
⑥ 発 明 者 高杉政志
川崎市中原区井田仲ノ町320番地の1
⑦ 出 願 人 新日本製鉄株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
⑧ 代 理 人 弁理士 秋沢政光 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

高耐食性電気メッキ鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛およびニッケルを含む水溶液に第三成分としてC(Ⅲ), Cr(Ⅵ), V(Ⅲ), V(Ⅳ), V(Ⅴ), W(Ⅵ)の一種以上を加えた酸性メッキ浴中で鋼板を陰極として電気メッキを行うことを特徴とする高耐食性電気メッキ鋼板の製造方法(但し、Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, V, VIは各金属の原子価を示す)。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐食性に優れたメッキ鋼板の製造方法に関するものである。自然環境下において普通鋼は酸雨、水、イオンの作用により腐食し消耗する。従つて鋼材を防食するために各種のメッキ方法が広く活用されている。防食メッキを大別すれば亜鉛カドミウム(特殊環境下ではアルミニウム、スズも含まれる)等の犠牲防食作用を利用しためつき、およびニッケル、クロム、鉛、銅などの不働態化作用を利用しためつきに分けることが出来

る。本発明は、自動車、家庭電機等の耐久消費材料あるいは建築材料に用いられる亜鉛メッキ鋼板の耐食性を向上させる方法に関し、従来の常識を越えた高水準のめつきを提供するものである。現在製造されている亜鉛メッキ鋼板は溶融メッキ、電気メッキによつて年間500万tに達するまでに発展している。今後の生産から考えて、亜鉛の資源問題が生じることと確実である。従つて資源の開発と同時に亜鉛メッキの品質を向上せしめ亜鉛メッキ量を低減した方策によつて地球資源の節約を計ることが必要である。又、自動車等の例をあげれば、凍結防止に散布される塩化物のため車体の腐食が激しく鋼材、塗装を含めた耐食性の向上が必要である。この点では、メッキに期待される役割は大きくC/Lに対して腐食し難い亜鉛メッキを完成させねばならない。更には、現在自動車々体では、片面メッキ化によつてより優れた品質を得る方向に進んでいる。この場合従来の亜鉛では犠牲腐食速度が大きく、塗装面(非メッキ面)の塗膜劣化を引き起す欠点指摘されている。従

つて上記の要求と合せて適度にメッキの腐食速度を制御した亜鉛メッキ鋼板の開発が必要である。本発明は以上述べた様な背景で開発した亜鉛メッキ鋼板であり、メッキの腐食速度を純亜鉛の約10分の1以下に抑え且つ鉄素地を防食することが出来る。

亜鉛めつき鋼板の寿命は環境下のめつきの腐食速度とめつき厚みで決定出来る。自然環境下において亜鉛は、腐食すると白色の腐食生成物を生成する。亜鉛の腐食速度はこの腐食生成物の緻密さ、脆性、溶解性等の性質によつて大きな影響を受ける。例えば亜硫酸ガスを含む大気下で亜鉛は激しく腐食する理由は腐食生成物が水に溶解し易く保護作用を発揮出来ないためである。高温水中の腐食、塩水中の腐食が早い理由も粗い導電性の腐食生成物を形成することが大きな要因である。これらの他にピンホールの存在が腐食速度を決める大きな因子である。即ち、自然環境下における金属の腐食は全て電気化学的に説明出来、亜鉛メッキ鋼板のピンホール（鉄地）はカソード反応を容

3

もしくはタング^スステンのイオンを加えた浴中で電気メッキを行うことによつて純亜鉛の約10倍に達する耐食性を与える驚ろくべきメッキを提供するものである。第1図は硫酸亜鉛200g/l、硫酸ニッケル200g/l、pH=3の浴に硫酸バナジル（曲線1）もしくは無水クロム酸（曲線2）およびタングステン酸アンモニウム（曲線3）を加えた浴から得られるメッキの性能を塩水噴霧試験で評価したものである。腐食速度は赤錆発生迄の時間でメッキ量を除して1時間当りの腐食量（g/m²・時間）を計算した。純亜鉛の場合の腐食速度は1g/m²・時間である。第1図から明らかな如くバナジウムイオン、クロムイオン、タングステンイオンは亜鉛ニッケル合金の耐食性を飛躍的に向上させる効果がある。亜鉛バナジウム、亜鉛クロム、亜鉛ニッケル、亜鉛タングステンの二元合金では腐食速度が0.3～0.5g/m²・時間が限界である。又、亜鉛ニッケルに加えるイオンは特定のイオン（バナジウム、クロム、タングステンイオン）によつて有効である。例えば銅、錫、

5

易にし、周辺の亜鉛の腐食が著るしく増大する。

上述した如くめつきの腐食は腐食生成物、ピンホールが主たる要因であり、これ迄防食のために多くの研究、特許が公開されている。

公開された耐食性亜鉛めつきの方法は、耐食性のあるクロム、ニッケル、アルミニウム、マグネシウム、コバルト等の金属を亜鉛に合金化せしめているものである。

公開された亜鉛合金メッキは殆ど二元合金メッキで（例えば、特公昭45-1585号、特公昭50-29821号）三元合金は亜鉛-コバルト-モリブデン（例えば特公昭49-19979号）が実生産されている。又三元系の報告もある。（例えば T. Adaniya and M. Ohmura; World Congress Metal Finishing, 76 (9th) 1-16 (1976)）しかし、その品質は日本工業規格で規定された塩水噴霧試験で評価すると、純亜鉛の2～3倍の耐食性を示すにすぎない。

本発明は公開されている亜鉛ニッケル合金メッキ浴に第三成分としてクロムもしくはバナジウム

4

鉄、コバルトモリブデン等のイオンは添加効果がほとんどないか、あるいはかえつて耐食性を低下させる。

本発明のメッキ方法で得られるメッキ構造は亜鉛およびニッケルの金属間化合物にX線回折的に非晶質な酸化物（酸化バナジウム、酸化クロム、酸化タングステン）が分散したものである。これらの酸化物を複合させることによつて亜鉛ニッケル合金の腐食を抑制し特別の後処理がなくても白錆の発生し難い耐白錆性に優れたメッキが得られる。更に本発明のメッキは、鉄素地を臨極防食作用する能力がある。

又、本発明によつて得られる電気メッキは塗装した場合に優れた性能を示す。その理由はメッキの腐食速度が小さいためアンダーカッティングコロージョンが小さいこととメッキ中にバナジウム、クロム、タングステンの酸化物を複合させているため優れた密着性を付与するためである。以下に本発明の具体的な方法について詳述する。

亜鉛ニッケルメッキ浴は、公知の技術に示され

6

た浴でよい。例えば硫酸浴、塩化浴、スルファミン酸浴、ピロリン酸浴等である。亜鉛とニッケルの成分比は本発明の場合 $Zn / \text{モル}$ に対し $Ni 0.1 \sim 2 \text{モル}$ である。クロム、バナジウム、タングステンの効果が最も発揮される浴中の Zn/Ni 比は $1/0.5 \sim 1.0 \text{モル}$ である。

第三成分として加える化合物を具体的に次に示す。クロム化合物は三価クロム ($Cr(III)$) として塩化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、リン酸クロム、スルファミン酸クロムである。六価クロム ($Cr(VI)$) とには、三酸化クロム (無水クロム酸)、重クロム酸塩、クロム酸塩である。

バナジウム化合物は、二価バナジウム ($V(II)$) として硫酸第一バナジウム (VSO_4)、塩化第一バナジウム (VCu_2)、酢酸バナジウム、スルファミン酸バナジウムである。三価バナジウム ($V(III)$) としては、硫酸第二バナジウム、三塩化バナジウム、リン酸バナジウム四価のバナジウム ($V(IV)$) としてはオキシ二塩化バナジウム (塩化バナジル)、オキシ硫酸バナジウム (硫酸バナジル)、四塩化バナジウ

7

タングステンの場合は、亜鉛およびニッケルの和 1モル に対しタングステン酸塩を $0.0001 \sim 0.5 \text{モル}$ の割合で加える。 0.0001モル 以下では共析率が少く耐食性が悪い。 0.5モル 以上ではメッキの腐食速度は低下するが、鉄を陰極防食する能力を失う。しかし微量のタングステン酸を加えた場合即ち、亜鉛ニッケル 1モル に対しタングステン酸アンモン $0.0001 \sim 0.001 \text{モル}$ の添加範囲で光沢メッキが得られる特徴がある。

バナジウムの組合クロミウム、タングステンと対比すると析出するメッキの不働態化する程度が適当であり広範囲の添加量で犠牲防食作用を働かせた腐食し難いメッキが得られる。その他 pH 緩衝剤としてリン酸塩、ホウ酸塩、フタル酸塩を加えると pH を一定に保つことが出来る。メッキ液の pH は $2 \sim 4$ が適当である。 pH 2 以下では、亜鉛およびニッケルの析出が優先し、クロミウム、バナジウム、タングステンの共析率が低下する。 pH 4 以上ではクーロン効率の低下と粗面のメッキ外観になる傾向がある。 pH の調節は酸および金

9

ム、五価バナジウム ($V(V)$) としてはバナジン酸塩である。又酸化物例えば酸化バナジウム (VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5) を加えてもよい。

タングステン化合物は、II 価、III 価、IV 価、V 価、VI 価のタングステンがあるが六価のタングステン化合物が最も良くタングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩である。添加する量は亜鉛およびニッケルの和 1モル に対し、クロミウムの場合 $0.001 \sim 0.5 \text{モル}$ の割合で加える。 0.001モル 以下では共析率が少く耐食性が悪い。 0.5モル 以上ではメッキの腐食速度は著るしく低下するが、クーロン効率が低下し、析出するメッキも不働態化し、鉄を陰極防食する能力を失うため好ましくない。必要最低の陰極防食作用を与えるためのメッキの析出が生じる最も好ましい添加範囲は $0.05 \sim 0.2 \text{モル}$ である。

バナジウムの場合も同様に $0.001 \sim 0.5 \text{モル}$ の割合で加え、好ましい範囲は $0.01 \sim 0.5 \text{モル}$ である。

8

酸化物で行う。又、浴温は特に大きな作用因子ではないが従来の亜鉛メッキ等で採用されている $40 \sim 60^\circ C$ で行うことが出来る。陽極は溶解型の亜鉛もしくはニッケル金属もしくは不溶解型の白金メッキタタン板、鉛板、酸化物電極 (例えばマグネタイト、フェライト) 等を使うことが出来る。電流密度は通常行われている条件で可能である。高電流密度の場合メッキ面が粗れるため流速を上げる必要がある。以下本発明の実施例を述べる。

実施例 1

硫酸亜鉛 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) $200g$ 、硫酸ニッケル ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) $200g$ 、硫酸バナジル ($VOSO_4 \cdot 6H_2O$) を各々 $1g, 5g, 10g, 20g$ 加えた。メッキ液の pH は硫酸で 3 に調節した。冷延鋼板をアルカリ脱脂した後湯洗、水洗し、次いで 10% 塩酸中で酸洗した後水洗しメッキ液中で電気メッキを行つた。メッキ条件は浴温 $45 \sim 55^\circ C$ 、極間距離 $50mm$ 、陽極は純亜鉛 (純度 99.9%) 液はポンプ循環、電流密度を $20A /$

で行った。メッキ量は $20g/m^2$ である得られたメッキは黒色の外観を示していた。メッキの耐食性を評価するためJISZ-2371規定の塩水の噴霧試験を行った結果、第1図の曲線1の結果を得た。又同様にメッキにレコード針で粟地に達する傷を入れ塩水噴霧試験を行ったが、傷部の赤錆が先行することはなかった。

それぞれのメッキに市販されているメラミンアルキド樹脂塗料を25μ塗布し120で20分焼付けた後密着性および耐食性を調べた。密着性はJISG3312(着色亜鉛鉄板)で規定した蒸餾目試験、デボン衝撃試験、折曲げ試験(4T)およびJISB7777のエリクセン試験器10mm押し出しを用いて評価した。純亜鉛、亜鉛ニッケル合金はほとんど剝離したのに対し本発明の電気メッキは肉眼では剝離を認めなかった。又耐食性は片刃カミソリで粟地に達する人工傷を入れエッジをシールし塩水噴霧試験を10日間行い人工傷からの劣化巾をスケールで読みとつた。劣化巾は、純亜鉛20mm以上亜鉛ニッケル5mmに対し本発明

の電気メッキは1mm以下であつた。

実施例2

実施例1の手順に従つて、亜鉛ニッケル合金メッキ浴1ℓに無水クロム酸を5g, 10g, 20g加えメッキを行った。メッキ条件、耐食性も実施例1に従つて行い第1図曲線2の結果を得た。

実施例3

塩化亜鉛200g塩化ニッケル200gを水に溶解し1ℓとしたメッキ浴(pH=3に塩酸で調節)に塩化バナジウム(VCL₅)20gを加えた浴およびバナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃)20gを加えた浴中で実施例1の手順に従い冷延鋼板を洗浄してメッキを行った。得られたメッキ(メッキ量20g/m²)は塩水噴霧試験240時間で点状の赤錆が発生した程度であつた。

実施例4

実施例3の亜鉛ニッケル浴1ℓに塩化クロム(CrCl₃)20gを加えた浴中で電気メッキを行った。メッキは実施例1と同条件で行つた。

得られたメッキの耐食性は塩水噴霧100時間

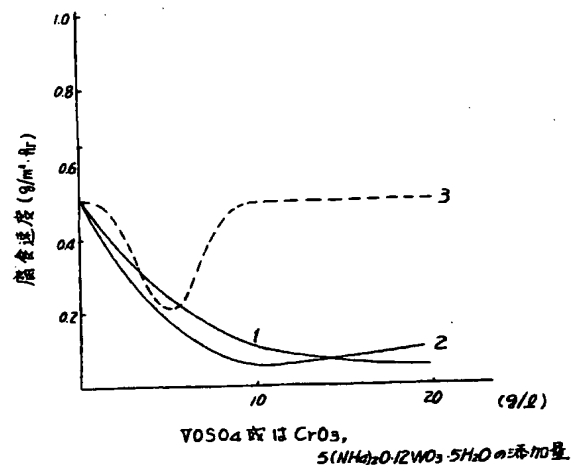
で赤錆の発生を認めなかった。

実施例5

実施例1の手順に従つて亜鉛ニッケル合金めつき浴1ℓにタングステン酸アンモニウムを2g, 1g, 5g, 10g, 20g加えめつきを行った。メッキ条件耐食性も実施例1に従つて行い、第1図曲線3の結果を得た。

4 図面の簡単な説明

第1図は硫酸塩の亜鉛、ニッケルの合金メッキ浴に硫酸バナジル、無水クロム酸を加えた時の腐食速度を塩水噴霧試験で評価したものである。曲線1はバナジウム、曲線2はクロミウム、曲線3はタングステンの結果である。



第1図

代理人 弁理士 秋 沢 政 光
他2名